

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-252512

(43)Date of publication of application : 09.10.1989

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

(21)Application number : 63-079732

(71)Applicant : UNION KAABAITO SERVICES KK

(22)Date of filing : 31.03.1988

(72)Inventor : HONMA JUNICHI
YONEDA MASAHIRO
MINO KOTARO
IDE HIROAKI
KUNIHIRO HIROYUKI
OKAMOTO TAKUYA
NAGAMI HISASHI
MIYASHITA KATSUJI
HATTORI MASAKI

(54) MODIFIED GRAPHITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To extremely improve resistance to anti-freeze, oil resistance and oxidation resistance of graphite material, by treating the graphite material with an organic titanate-based improver.

CONSTITUTION: Expanded graphite, a mat-shaped molded article and a sheetlike molded article thereof may be cited as a graphite material. The graphite material is impregnated with an organic titanate compound such as titanium acylate or titanium alcoholate diluted with a solvent such as water or toluene. Impregnation can be carried out by vacuum potting, pressure potting, etch besides natural impregnation wherein the graphite material is impregnated in a solution. Consequently, the prepared impregnated graphite has excellent resistance to antifreeze, oil resistance, oxidation resistance without lowering compressibility and recovery and is extremely effectively usable as a gasket material for internal combustion engine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-252512

⑬ Int. Cl.⁴
C 01 B 31/04

識別記号 庁内整理番号
I 0 1 A-8218-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)10月9日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 改質黒鉛材

⑯ 特 願 昭63-79732

⑰ 出 願 昭63(1988)3月31日

⑱ 発 明 者 本 間 順 一 東京都八王子市南大沢3-2 グリーンコーポ南大沢2-106

⑲ 発 明 者 米 田 昌 弘 兵庫県姫路市飾磨区恵美酒364-1

⑳ 発 明 者 三 野 光 太 郎 兵庫県姫路市書写879-142

㉑ 発 明 者 井 手 博 明 兵庫県赤穂郡上郡町高田台6丁目8-3

㉒ 発 明 者 国 広 宏 之 兵庫県佐用郡佐用町佐用208

㉓ 出 願 人 ユニオン・カーバイト・サービス株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

改質黒鉛材

2. 特許請求の範囲

1. 黒鉛材を有機チタネート系改質剤で処置してなる改質黒鉛材。

2. 黒鉛材が膨張黒鉛である請求項1の改質黒鉛材。

3. 黒鉛材が膨張黒鉛を圧縮してなるマット状成形物である請求項1の改質黒鉛材。

4. 黒鉛材が膨張黒鉛を圧延してなるシート状成形物である請求項1の改質黒鉛材。

5. 有機チタネート系改質剤が含リン有機チタネート系改質剤である請求項1の改質黒鉛材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な改質黒鉛材、より詳しくは、内

燃機関のシリンダーブロックとシリンダーヘッド間のヘッドガスケット、或は排気マニホールドと排気管との管継手に用いられるシール用ガスケットとして用いるに適當な改質黒鉛材に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、このようなヘッドガスケット或いはシール用ガスケットとしては、被壓構造を有する黒鉛粒子を酸処理等の方法で処置してから、加熱膨張してえられる膨張黒鉛を圧延してつくられるシート状の黒鉛材が用いられていた。しかしこのようにしてつくられたシート状黒鉛材はガスケット材として必要な耐不凍液性、耐油性、耐酸化性が充分でなく、又引張り強度等の物性においても不足しており、そのため各種の改質法が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

たとえば、膨張黒鉛にバインダーとしてフェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂等の合成樹脂を混合し、圧縮成形する方法が知られてお

り、これによりえられた成形物においては耐不凍液性、耐油性等は改善されているが、ガスケット材として特に要求される圧縮率、復元率等の特性が損なわれるのみならず、流体シール特性に関し必要とされる柔軟性も低下する傾向がみられる。

一方、膨張黒鉛材を有機ケイ素化合物で処理してその耐酸化性や引張り強度の改善をはかる方法も知られているが、この場合まず含浸し、長時間かけて乾燥してから非酸化性雰囲気中で 500 ~ 2000 度での高温に加熱処理することが必要とされており、作業性に難があるとともに製造コスト、設備コスト面においても不利を免がれなかった。

かくて本発明はこのような従来の黒鉛材の問題点を解決して圧縮率、復元率のような特性を損なうことなく、又製造コスト、設備コストの上昇を来すことなく製造することができ、耐不凍液性、耐油性、耐酸化性を大きく改善することができる改質黒鉛材を提供することを目的とするものである。

膨張黒鉛のマット状成形物は、上記のようにしてえられた膨張黒鉛をロール又はプレスにより圧縮してかさ密度 0.05 ~ 0.5 g/cm³、厚さ 2 ~ 20 mm に成形されたウエハース状のものであり、又シート状成形物は上記膨張黒鉛をロール又はプレスにより更につよく圧縮圧延してかさ密度 0.5 ~ 1.5 g/cm³、厚さ 0.05 ~ 2.0 mm に成形されたものである。

ガスケット材として用いるときは上記の如きシート状成形物を用いるのが好ましいが、初め膨張黒鉛又はそのマット状成形物を用いて改質剤で処理し、その後圧縮してシート状成形物とし、それをガスケット材として用いることもできる。その方が後の改質剤の含浸処理が容易である。

本発明で用いる改質剤は基本構造に T1-O-C 結合を有する有機チタネート化合物であり、リンを含有する含リン有機チタネート化合物も有利に用いることができる。本発明で用いるに好適な有機チタネート化合物又は含リン有機チタネート化合物としては、チタニウム・アシレート、チタ

ニウム・アルコラート、チタニウム・ヒドロキシ・カルボキシレート、チタニウム・フォスフェート、リン酸塩配位のチタニウム・アシレートなどをあげることができる。これらの改質剤はそのまま無溶剤で用いることができるが、水、トルエン、イソプロパノール、メチル・エチル・ケトン等の溶剤で稀釈して用いるのが好ましい。

〔課題を解決するための手段〕

よって本発明は、黒鉛材を有機チタネート系改質剤により処理してなる改質黒鉛材を提供するものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は上記のように黒鉛材を有機チタネート系改質剤により処理してえられた改質黒鉛材に係るものであるが、出発物質として用いられる黒鉛材としては膨張黒鉛、そのマット状成形物及びシート状成形物をあげることができる。ここに膨張黒鉛とは積層構造を有する黒鉛粒子を濃硫酸と過硝酸酸との混酸、濃硫酸と過マンガン酸カリウムとの混合物、或は濃硫酸と過酸化水素との混合物など強酸化性の処理液で処理してフレーク状の層間化合物を生成させ、水洗してから急速加熱し、黒鉛結晶の C 軸方向に膨張させてえられたものであり、その比容積は約 200 ~ 300 cc/g である。

ニウム・アルコラート、チタニウム・ヒドロキシ・カルボキシレート、チタニウム・フォスフェート、リン酸塩配位のチタニウム・アシレートなどをあげることができる。これらの改質剤はそのまま無溶剤で用いることができるが、水、トルエン、イソプロパノール、メチル・エチル・ケトン等の溶剤で稀釈して用いるのが好ましい。

このような有機チタネート化合物の一般式を第 1 表に示す。

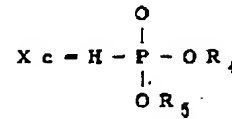


(第1表)

| 名 称 | 一 般 式 |
|-----------------------|--|
| チタニウム・アジレート | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{R}_1 \text{O})_a \text{Ti} (\text{OCR}_2)_b \end{array}$ |
| チタニウム・アルコラート | $(\text{R}_1 \text{O})_a (\text{Ti} (\text{OR}_2)_b)$ |
| チタニウム・ヒドロキシ・カルボキシレート | $\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ (\text{R}_1 \text{O})_a \text{Ti} (\text{OCHCOOR}_2)_b \end{array}$ |
| チタニウム・フォスフエート | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{R}_1 \text{O})_a \text{Ti} (\text{OP} (\text{OR}_2)_2)_b \end{array}$ |
| リン酸塩配位 チタニウム・アジレート | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{R}_1 \text{O})_a \text{Ti} (\text{OCR}_2)_b \\ \\ \text{Xc} \end{array}$ |

一般式中で $a + b = 4$

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$ あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル基



$\text{R}_4, \text{R}_5 = \text{C}_3 \sim \text{C}_{22}$ のアルキル基を示す。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は同じであっても異なってもよい。

このような改質剤で黒鉛材たとえば膨張黒鉛、マット又は膨張黒鉛成形シートを処理する。その処理は改質剤を溶剤で希釈してなる溶液を黒鉛材に塗布したり、噴霧したりして行なうことができるが通常はかかる溶液の含浸処理によって行なわれる。その含浸方法は黒鉛材を溶液中に含浸する自然含浸法の外に真空注入法、加圧注入法等によることができる。

真空注入法とは、減圧に耐え得る容器中で膨張黒鉛、マット、あるいは膨張黒鉛成形シートを溶剤に希釈した改質剤溶液中に浸漬し、系内を減圧

にした後、大気圧にもどす操作である。温度は常温でよく、系内圧力は200 mmHg程度の減圧にする。

加圧注入法とは、加圧に耐え得る容器中で、膨張黒鉛、マット、あるいは膨張黒鉛成形シートを溶剤に希釈した改質剤、溶液中に浸漬し、系内を乾燥空気により加圧した後、大気圧に圧力をもどす操作である。温度は常温でよく圧力は5 kg/cm² Gで充分である。

自然含浸法の他にこれらの方法でも改質剤を含浸することが出来るが、一般的に真空注入法あるいは加圧注入法の如き方法は短時間に多量の含浸を目的とする場合、あるいは自然含浸法では含浸に長時間を要する場合に行なわれるが、本発明の場合、自然含浸法でも充分含浸は行なわれる。

含浸時間及び溶液濃度は目標とする含浸量に応じて適宜選択するが、膨張黒鉛又はマットへの含浸は膨張黒鉛成形シートの場合より、急速に含浸が進行し、この急速含浸中に溶液より引き上げると含浸量のバラツキが大きくなる。従って、膨張

黒鉛又はマットへの含浸は、溶液濃度を低くし、含浸時間を長くして、含浸量が安定するの待って、引き上げるのが好ましい。一方、膨張黒鉛成形シートへの含浸の場合、含浸時間を10秒以上にすると、シートが膨潤し、本来の厚み、あるいは外見等がそこなわれるため、含浸時間は10秒以下にすることが好ましい。

含浸あるいは噴霧等された改質剤は水分により硬化するが、通常は加熱して硬化させる。加熱温度は加水分解後発生するアルコールの沸点、あるいは溶剤を使用するときは溶剤の沸点を考慮して定められるが通常は100～150℃の比較的低い温度範囲であり、120～130℃の範囲が好ましく、この温度で1～2時間加熱される。

加熱硬化して黒鉛材に付着される改質剤の付着量は含浸等処理前の黒鉛材100重量部に対して、硬化後の改質剤量が0.01～20重量部の範囲であり特に0.1～10重量部の範囲が好ましい。付着量がそれより少ないと耐不凍液性、耐油性、耐酸化性向上の効果がでないし、又これより多す

ぎると、黒鉛材の柔軟性、自己潤滑性が損なわれ、ガスケットのシール性が低下する。

このようにして改質された黒鉛材がえられるが、これは下記実施例に示したデータからも明らかのように、圧縮率、復元率を低下させることなく、耐不凍液性、耐油性、耐酸化性等がすぐれており、内燃機関のガスケット材としてきわめて有効に用いることができる。

〔実施例〕

(実施例 1)

厚さ 0.38mm、嵩密度 1.05 g/cm³ の膨張黒鉛成形シート（ユニオン・カーバイド製、商品名 GRAFOIL）を幅 25mm、長さ 50mm の試験片に切り、チタニウム・アシレート系改質剤（日本曹達製、商品名 チタコート S-582）10 重量部と、トルエン 90 重量部の溶液に 5 秒間浸漬し、引き上げ後 120℃、2 時間加熱した。この時の改質剤の付着量は処理前の膨張黒鉛成形シート 100 重量部に対して 1.4 重量部であった。

この時の改質剤の付着量は、処理前の膨張黒鉛シート 100 重量部に対して 1.3 重量部であった。

(実施例 5)

積層構造を有する黒鉛粒子を酸処理し、水洗して得られた膨張性黒鉛フレーク（ユニオン・カーバイド製 GTC フレーク）を 1000℃ で 5～10 秒加熱し膨張黒鉛を得た。

該膨張黒鉛をチタニウム・アシレート系改質剤（日本曹達製、商品名 チタコート S-582）0.3 重量部とトルエン 99.7 重量部の溶液に 60 秒間浸漬した。引き上げ後 120℃、2 時間加熱し、その後圧延ロールにより厚さ 0.38mm、嵩密度 1.05 g/cm³ の膨張黒鉛成形シートを得た。この時の改質剤の付着量は、処理前の膨張黒鉛 100 重量部に対して 1.4 重量部であった。

(実施例 6)

実施例 5 のように黒鉛フレークを加熱してえられた膨張黒鉛を、ロールにより圧延し、厚さ 4.5mm、嵩密度 0.1 g/cm³ のウェハース状のマットを得た。該マットをチタニウム・フッ素フ

(実施例 2)

実施例 1 と同じ膨張黒鉛シートを使用し、チタニウム・アルコラート系改質剤（三菱瓦斯化学製、商品名 TST）を使用した以外は実施例 1 と同じ処理をした。この時の改質剤の付着量は処理前の膨張黒鉛成形シート 100 重量部に対して、1.6 重量部であった。

(実施例 3)

実施例 1 と同じ膨張黒鉛成形シートを使用し、チタニウム・ヒドロキシカルボキシレート系改質剤（三菱瓦斯化学製、商品名 TLA）10 重量部と水 90 重量部の溶液に 5 秒間浸漬し、引き上げ後、120℃、2 時間加熱した。この時の改質剤の付着量は処理前の膨張黒鉛成形シート 100 重量部に対して 0.45 重量部であった。

(実施例 4)

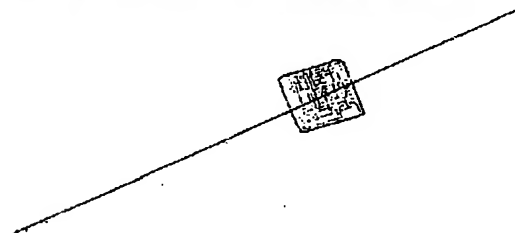
実施例 1 と同じ膨張黒鉛成形シートを使用し、リンを含むチタニウム・フッ素系改質剤（日本曹達製、商品名 チタコート P-151P）を使用した以外は、実施例 1 と同じ処理をした。

エート系改質剤（日本曹達製、商品名 チタコート P-151P）0.4 重量部とトルエン 99.6 重量部の溶液に 60 秒間浸漬し、引き上げ後 120℃、2 時間加熱した。その後ロールにより厚さ 0.38mm、嵩密度 1.05 g/cm³ の膨張黒鉛成形シートを得た。この時の改質剤の付着量は処理前のマット 100 重量部に対して 1.3 重量部であった。

(比較例)

実施例 1 により供したものと同じ膨張黒鉛成形シートにより何ら処理を加えず比較試料とした。

実施例 1～6、及び比較例で製造した膨張黒鉛成形シートを JIS R-3453 に準じて測定した圧縮率、復元率の結果を第 2 表に示す。



(第2表)

| | 圧縮率 (%) | 復元率 (%) |
|------|---------|---------|
| 比較例 | 43.1 | 15.5 |
| 実施例1 | 44.6 | 17.0 |
| 実施例2 | 43.5 | 16.8 |
| 実施例3 | 43.6 | 15.6 |
| 実施例4 | 43.6 | 15.8 |
| 実施例5 | 44.1 | 15.2 |
| 実施例6 | 43.8 | 15.3 |

次に実施例1～6、及び比較例で製造した膨張黒鉛シートの特性結果を第3表に示す。

(第3表の項目の説明)

*1 耐不凍液性：耐不凍液性を調べるため ASTM F-146 に準じ、水20重量部と不凍液（いすゞ自動車製 商品名ロングライフクーラントスーパー）80重量部の混合液に22時間浸漬煮沸後の質量増加率、厚さ増加率の測定結果。

*2 耐油性：耐油性を調べるため JIS R-3453 に基づき、潤滑油 No.3 オイルに 150℃、5時間浸漬加熱後の質量増加率、厚さ

増加率の測定結果。

*3 耐酸化性：耐酸化性を調べるためマッフルが 770℃ 雰囲気中での加熱重量減少率の測定結果。

本発明にかかる改質黒鉛材の場合、ガスケット材、パッキング材として重要である圧縮率、復元率が損なわれていないことが第2表から明らかであり、又耐不凍液性、耐油性、耐酸化性がすぐれており、改質剤の効果が顕著にあらわれていることが、第3表により明らかである。



(第3表)

| 項 目 | 比較例 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|---------------------|-----------|-------|------|-------|--------|-------|--------|
| 改 質 剤 | 使用せず | S-582 | TST | T L A | P-151P | S-582 | P-151P |
| *1 耐不凍液性 | 質量増加率 (%) | 78.9 | 62.2 | 61.3 | 70.5 | 70.0 | 69.8 |
| | 厚さ増加率 (%) | 21.1 | 9.7 | 7.1 | 16.5 | 16.8 | 14.9 |
| *2 耐油性 | 質量増加率 (%) | 49.3 | 43.7 | 43.3 | 43.9 | 44.1 | 46.8 |
| | 厚さ増加率 (%) | 8.4 | 7.1 | 5.7 | 7.4 | 6.7 | 7.5 |
| *3 耐酸化性重量減少率 (%) | 20分 | 11.5 | 10.0 | 11.7 | 11.5 | 8.0 | 8.9 |
| | 40分 | 29.1 | 23.4 | 27.4 | 27.2 | 18.3 | 19.1 |
| | 60分 | 50.2 | 42.9 | 44.5 | 43.8 | 32.0 | 34.1 |
| | 80分 | 61.1 | 54.4 | 56.0 | 55.8 | 39.7 | 41.9 |

【発明の効果】

上述のところから明らかなように、本発明に従って黒鉛材を有機チタネート系改質剤で処理して得られた改質黒鉛材は、ガスケット材として必要な圧縮率や復元率、従って可塑性、柔軟性を損なうことなく、耐不凍液性、耐油性や耐酸化性等各種特性を向上させることができる。しかも工業的に製造するに当って特殊な処理雰囲気や高い温度を用いることなく短時間、低温度での加熱硬化により連続的に容易に製造しうるため製造コスト、設備コストを削減しうるなど作業性、経済性も良好である。

従って本発明による改質材は特に内燃機関のシリンダーブロックとシリンダーヘッド間、或いは高温部のシール用ガスケットとして用いるに有効である。

出願人代理人 佐 藤 一 雄

第 1 頁の続き

| | | | |
|------|-----|-----|---------------------------------|
| ⑦発明者 | 岡 本 | 卓 也 | 兵庫県佐用郡上月町早瀬636 |
| ⑦発明者 | 永 見 | 久 之 | 兵庫県揖保郡太子町鵜762-4 |
| ⑦発明者 | 宮 下 | 勝 次 | 埼玉県南埼玉郡宮代町東688-79 |
| ⑦発明者 | 服 部 | 雅 毅 | 東京都練馬区南大泉 6 丁目 9-13 サンハイツ A-201 |